

УДК 517.95, 519.6

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹⁾**Ю.В. ЗАИКА, Н.И. РОДЧЕНКОВА***Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН**E-mail: zaika@krc.karelia.ru; nirodchenkova@krc.karelia.ru***NUMERICAL MODELLING OF HYDROGEN DESORPTION FROM CYLINDRICAL SURFACE****Yu.V. ZAIKA, N.I. RODCHENKOVA***Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, RAS***Аннотация**

Рассматривается дегазация цилиндрического образца, содержащего растворенный водород. Эксперимент проводится методом термодесорбции. В соответствующей краевой задаче с нелинейными динамическими граничными условиями учтены физико-химические процессы в объеме и на поверхности металла: диффузия, десорбция, растворение и захват дефектами. На основе разностных аппроксимаций разработан вычислительный алгоритм моделирования десорбционного потока, приведены результаты численных экспериментов.

Ключевые слова: Термодесорбция водорода, математическое моделирование.

Summary

Degassing of a cylindrical sample containing dissolved hydrogen is considered. The experiment is made by the thermodesorption method. In the corresponding boundary-value problem with nonlinear dynamic boundary conditions physical-chemical processes in the bulk and on the metal surface are taken into account: diffusion, desorption, capture by defects, and solution. Computational algorithm for desorption flux modelling is developed on the basis of difference approximations. The results of numerical modelling are presented. The research (or work) was supported by the Division of Mathematical Sciences of the Russian Academy of Sciences.

Key words: Hydrogen thermodesorption, mathematical modelling.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1,2]. Достаточно упомянуть задачи энергетики, защиты металлов от водородной коррозии, проектирования химических реакторов, ракетостроения, вакуумной техники и технологии. В металлах и полупроводниках водород накапливается в процессе их промышленного производства. Значительная концентрация водорода приводит к водородной хрупкости. Естественные концентрации невелики в сравнении с другими примесями (порядка 10 ppm). Вместе с тем, наблюдается сильное влияние таких концентраций на механические свойства материалов. Для алюминиевых сплавов водородная хрупкость возникает уже на уровне 0.5 ppm. Для измерений и контроля содержания водорода в твердой пробе в условиях заводской лаборатории разработан анализатор АВ-1 [3].

1. Описание эксперимента

Цилиндрический образец помещается в вакуумный экстрактор из кварцевого стекла. Экстрактор помещается в печь с заданной температурой экстракции. Контакт образца и стенок экстрактора точечный,

¹⁾Работа выполнена при поддержке Программы № 3 фундаментальных исследований Отделения математических наук РАН (2012-2014 гг.)

теплопроводность кварца пренебрежимо мала, поэтому теплопередача происходит за счет излучения. При нагревании образца атомарный водород диффундирует внутри и десорбируется с поверхности в молекулярной форме. С помощью масс-спектрометрического анализатора водорода фиксируется экстракционная кривая, подлежащая дальнейшей обработке (в частности, оцениваются кинетические параметры моделей). График зависимости десорбционного потока от температуры при монотонном нагреве (ТДС-спектр) обычно содержит несколько пиков, соответствующих различным лимитирующим факторам. Наряду с диффузией лимитирующими факторами являются поверхностные процессы (следуем работе [2]) и захват атомов водорода различного рода дефектами (например, трещины, микрополости, включения гидридных фаз). Решение проблем водородного материаловедения, особенно это касается изотопов дейтерия и трития, требуют значительных затрат. Поэтому роль математического моделирования в таких задачах является достаточно весомой. В работе предложена модель в форме краевой задачи дегазации, учитывающая диффузию в объеме, захват водорода дефектами, выход из раствора на поверхность и десорбцию с поверхности. Представлен итерационный вычислительный алгоритм решения краевой задачи на основе неявных разностных схем.

2. Математическая модель

Образец имеет форму цилиндра, характерные размеры: радиус основания $L = 4 \cdot 10^{-3}$ м, высота $H = 2 \cdot 10^{-2}$ м. При численном решении краевой задачи использовались параметры, характерные для алюминиевых сплавов. Концентрация в начальный момент времени $c(0, r, z) = \bar{c}$ постоянная (формируется в процессе изготовления материала). Прогрев образца равномерный (достаточно медленный, $T = T(t)$), динамика изменения температуры описывается уравнением теплового баланса:

$$\dot{T} = \sigma S / (\bar{c} \rho V) \cdot 7 \cdot 10^{-5} (T_e^4 - T^4), \quad T(0) = T_0,$$

где $T_e = \text{const}$ — температура стенок экстрактора, $S = 2\pi LH$, $V = \pi L^2 H$ — площадь поверхности и объем цилиндрического образца материала, ρ — объемная плотность, σ — постоянная Стефана-Больцмана, \bar{c} — удельная теплоемкость.

Краевая задача термодесорбции водорода: $t \in (0, t_*)$,

$$\begin{aligned} \partial_t c &= D(T) (\partial_{rr}^2 c + r^{-1} \partial_r c + \partial_{zz}^2 c) - a_1 [1 - W] c + a_2 w + a_3 \gamma, \\ \partial_t w &= a_1 [1 - W] c - a_2 w, \quad W \equiv \frac{w}{w_{\max}}, \quad r \in (0, L), \quad z \in (0, H), \quad t \in (0, t_*), \\ \dot{\gamma}(t) &= -a_3 \gamma(t), \quad \gamma(t_{\text{crit}}) = \bar{\gamma} \Rightarrow \gamma(t) = \bar{\gamma} \exp\{-a_3(t - t_{\text{crit}})\}, \\ a_3 &= 0, \quad T < T_{\text{crit}}, \quad c(0, r, z) = \bar{c} = \text{const}, \quad w(0, r, z) = \bar{w} = \frac{a_1 \bar{c}}{a_2 + a_1 \bar{c} w_{\max}^{-1}}, \\ \partial_r c|_{r=0} &= 0, \quad \partial_z c|_{z=H/2} = 0, \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad b(t) \equiv b(T(t)), \\ \partial_t q_1(t, z) &= -b(t) q_1^2(t, z) - D(t) \partial_r c|_{r=L}, \quad c(t, L, z) = g(t) q_1(t, z), \\ \partial_t q_2(t, r) &= -b(t) q_2^2(t, r) - D(t) \partial_z c|_{z=H}, \quad c(t, r, H) = g(t) q_2(t, r), \\ \partial_t q_3(t, r) &= -b(t) q_3^2(t, r) + D(t) \partial_z c|_{z=0}, \quad c(t, r, 0) = g(t) q_3(t, r), \\ g(t) &\equiv g(T(t)), \quad z \in [0, H], \quad r \in [0, L], \quad t \in [0, t_*], \\ \dot{T} &= \sigma S / (\bar{c} \rho V) \cdot 7 \cdot 10^{-5} \cdot (T_e^4 - T^4), \quad T(0) = T_0 = \text{const}. \end{aligned}$$

Здесь $c(t, r, z)$ — концентрация атомов водорода (Н) в металле; $w(t, r, z)$ — концентрация Н, обратимо захваченного дефектами (например, в микрополостях); w_{\max} — максимальная концентрация обратимо захвата; $\gamma(t)$ — концентрация в дефектах, которые высвобождают Н только по достижении критической температуры T_{crit} (включения гидридной фазы); a_i — коэффициенты поглощения и выделения Н дефектами ($a_3 > 0$ при $T \geq T_{\text{crit}}$); $q_1(t, z)$, $q_{2,3}(t, r)$ — поверхностные концентрации (на боковой поверхности цилиндра и на торцах); \bar{c} — начальная концентрация Н; \bar{w} — начальная концентрация в

дефектах материала; g — коэффициент соответствия концентраций атомов водорода в объеме и на поверхности ($c = gq$); D , b — коэффициенты диффузии и десорбции. Отрезок времени $[0, t_*]$ определяется дегазацией: $J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$. В силу симметрии начальных данных $q_3 \equiv q_2$, и далее разностную аппроксимацию строим лишь для половины цилиндра ($z \in [H/2, H]$) с соответствующими краевыми условиями ($c_z|_{H/2} = 0$, $\dot{q}_2 = \dots$). Все коэффициенты считаем аррениусовскими по температуре: $D(t) \equiv D(T(t)) = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}, \dots$

Равномерность прогрева контролировалась сравнением с решением распределенной задачи:

$$\begin{aligned} \partial_t T &= \kappa (\partial_{rr}^2 T + r^{-1} \partial_r T), \quad t \in (0, t^*), \quad r \in [0, L], \\ \partial_r T|_{r=0} &= 0, \quad \lambda \partial_r T|_L = \alpha [T_e^4 - T^4(t, L)], \quad T(0, r) = T_0 < T_e = \text{const}, \end{aligned}$$

где $\kappa = \lambda/(\tilde{c}\rho)$ — коэффициент температуропроводности; λ — коэффициент теплопроводности; время окончания счета t^* определяется стационаром $T(t, 0) \approx T_e$, $t > t^*$; $\alpha = \sigma \varepsilon_t$, $\varepsilon_t = 7 \cdot 10^{-5}(T + 64.3)$ — коэффициент поглощения. Вспомогательная задача численного моделирования нагрева: оперативно оценивать насколько распределение $T(t, r)$ отличается от равномерного нагрева $T(t)$ при заданных T_e , L , H и теплофизических характеристиках материала. Для алюминиевого образца предположение о равномерности нагрева справедливо: рассогласование $T(t)$ и $T(t, 0)$ составляет 0.2 %.

3. Уточнение постановки задачи

Цель работы состоит в разработке разностной схемы и вычислительного алгоритма для моделирования десорбционного потока водорода из цилиндрического образца:

$$J(t) = 4\pi b(t) \left(L \int_{H/2}^H q_1^2(t, z) dz + \int_0^L r q_2^2(t, r) dr \right).$$

Основная трудность связана с *нелинейными динамическими граничными условиями*. Корректность вычислений контролировалась материальным балансом:

$$\begin{aligned} \pi L^2 H (\bar{c} + \bar{w} + \bar{\gamma}) + 4\pi \left(L \int_{H/2}^H q_1(0, z) dz + \int_0^L r q_2(0, r) dr \right) = \\ = 4\pi \int_{H/2}^H dz \int_0^L r [c(t, r, z) + w(t, r, z) + \gamma(t)] dr + \\ + 4\pi \left(L \int_{H/2}^H q_1(t, z) dz + \int_0^L r q_2(t, r) dr \right) + \int_0^t J(\tau) d\tau. \end{aligned}$$

Численное моделирование позволяет выделить на экстракционной кривой участок, соответствующий количеству начального поверхностного водорода, оценить значения энергий активации диффузии, десорбции, параметры обратимого захвата и распада гидридных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водород в металлах/ **Ред. Алефельд Г., Фёлькиль В.** — М.: Мир, 1981. Т. 1. — 506 с. Т. 2. — 430 с.
2. Взаимодействие водорода с металлами/ **Ред. Захаров А. П.** — М.: Наука, 1987. — 296 с.
3. **Полянский А. М., Полянский В. А., Попов-Дюмин Д. Б., Козлов Е. А.** Новый измерительный комплекс для абсолютного определения содержания водорода в материалах водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. — 2006. — Т. 38, № 6. — С. 29–31.

REFERENCES

1. Hydrogen in metals/ **Eds. Alefeld G., Völkl J.** — Berlin, New York: Springer-Verlag, 1978. — Vol. 28, 29 of Topics in Applied Physics.
2. Hydrogen interaction with metals [Vzaimodejstvie vodoroda s metallami] / Ed. Zakharov A.P. — Moscow: Nauka, 1987. — 296 p. (in Russian)
3. **Polyanskiy A.M., Polyanskiy V.A., Popov-Diumin D.B., Kozlov E.A.** New measuring complex for absolute determination of hydrogen content in hydrogen energetics materials // Alternative Energy and Ecology. — 2006. — V. 38, № 6. — P. 30–31.